

For IDS

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211995

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/06

(21)Application number : 11-063612

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1999

(72)Inventor : TAMAZUKA MASARO
KOBAYASHI NORIHIRO

(30)Priority

Priority number : 10343612

Priority date : 17.11.1998

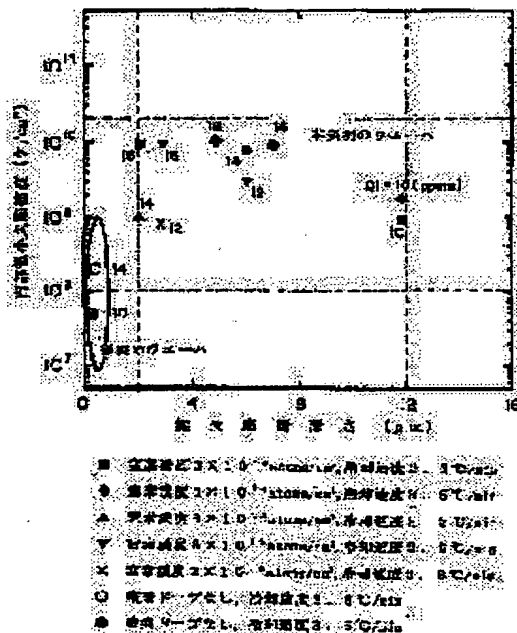
Priority country : JP

(54) SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enlarge the control region of defect-free layer depth and fine defect density of the inside in a CZ silicon wafer.

SOLUTION: This silicon wafer is a silicon wafer which is obtained from a silicon single crystal rod grown by doping with nitrogen by CZ method, has 2-12 μm defect-free layer depth after gettering heat treatment and after device production and heat treatment of silicon wafer and 1×10^8 to 2×10^{10} defects/cm³ internal fine defect density after gettering heat treatment and after device production and heat treatment. This method for producing a silicon wafer comprises growing a silicon single crystal rod doped with nitrogen by CZ method while controlling a nitrogen concentration, an oxygen concentration and a cooling rate and processing the silicon single crystal rod into a wafer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-211995

(P2000-211995A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int.Cl.

C30B 29/06

識別記号

502

F I

C30B 29/06

テーマコード(参考)

502H 4G077

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-63612

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(31) 優先権主張番号 特願平10-343612

(32) 優先日 平成10年11月17日 (1998.11.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 玉塚 正郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 小林 徳弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB01 BA04 CF05 CF10

EC10 EH09 FE13 FG11 GA06

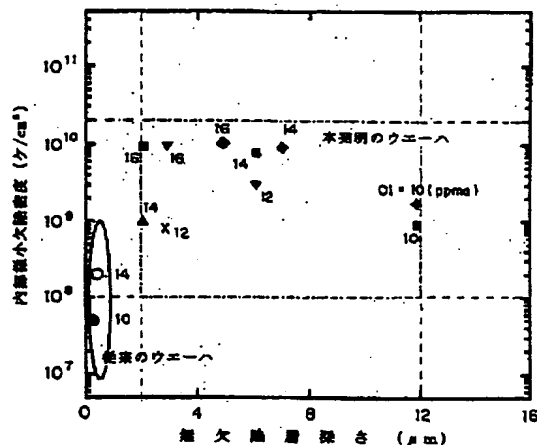
HA12 PB05

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶ウェーハおよびシリコン単結晶ウェーハの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 CZシリコンウェーハにおいて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御範囲を拡大する。

【解決手段】 CZ法により窒素をドーピングして育成されたシリコン単結晶棒から得たシリコンウェーハであって、該シリコンウェーハのゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2~12 μm であり、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ケ/ cm^2 であるシリコンウェーハ。CZ法によって窒素をドーピングしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をウェーハに加工するシリコンウェーハの製造方法。



- 窒素濃度 5×10^{14} atoms/ cm^3 , 冷却速度 2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- ◆ 窒素濃度 8×10^{14} atoms/ cm^3 , 冷却速度 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- ▲ 窒素濃度 3×10^{14} atoms/ cm^3 , 冷却速度 2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- ▼ 窒素濃度 3×10^{14} atoms/ cm^3 , 冷却速度 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- × 窒素濃度 2×10^{13} atoms/ cm^3 , 冷却速度 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 窒素ドーピングなし, 冷却速度 2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 窒素ドーピングなし, 冷却速度 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラスキー法により窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが $2 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10} \text{ヶ}/\text{cm}^3$ であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項2】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項3】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^3$ であることを特徴とする請求項1に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項4】 前記シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度が $9 \sim 17 \text{ppma}$ であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項5】 前記シリコン単結晶棒が、結晶成長時の 1150°C から 1080°C までの冷却速度を $1.0 \sim 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲に制御されて育成された単結晶棒であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項6】 シリコン単結晶ウエーハの製造方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてウエーハに加工することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項7】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$ に制御することを特徴とする請求項6に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項8】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{atoms}/\text{cm}^3$ に制御することを特徴とする請求項6に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項9】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される酸素濃度を $9 \sim 17 \text{ppma}$ に制御することを特徴とする請求項6ないし請求項8のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【請求項10】 前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒の結晶成長時の 1150°C から 1080°C までの冷

却速度を $1.0 \sim 4.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲に制御することを特徴とする請求項6ないし請求項9のいずれか1項に記載したシリコン単結晶ウエーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョクラスキー法（CZ法）によってシリコン単結晶を引上げる際に、窒素をドーブし、かつ窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御して結晶成長を行うことにより、所望の品質を有するシリコン単結晶ウエーハを製造する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路等のデバイスを作製するためのウエーハとしては、主にチョクラスキー法（CZ法）によって育成されたシリコン単結晶ウエーハが用いられている。このようなシリコン単結晶ウエーハに結晶欠陥が存在すると、半導体デバイス作製時にパターン不良などを引き起こしてしまう。特に、近年の高度に集積化されたデバイスにおけるパターン幅は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下といった非常に微細なものとなっているため、このようなパターン形成時には、 $0.1 \mu\text{m}$ サイズの結晶欠陥の存在でもパターン不良等の原因になり、デバイスの生産歩留あるいは品質特性を著しく低下させてしまう。従って、シリコン単結晶ウエーハに存在する結晶欠陥は極力サイズを小さくさせなければならない。

【0003】特に最近になって、CZ法により育成されたシリコン単結晶中には、Grown-in欠陥と呼ばれる、結晶成長中に導入された結晶欠陥が存在することが報告されている。このような結晶欠陥の主な発生原因は、単結晶製造中に凝集する原子空孔のクラスターあるいは石英ルツボから混入する酸素原子の凝集体である酸素析出物であると考えられている。これらの結晶欠陥はデバイスが形成されるウエーハの表層部に存在すると、デバイス特性を劣化させる有害な欠陥となるので、このような結晶欠陥を低減し、十分な深さを有する無欠陥層（DZ）を表層部に有するウエーハを作製することが望ましい。

【0004】また、シリコン単結晶ウエーハの表層部にFeやCu等の重金属不純物が存在すると、デバイス作製時にデバイス特性の劣化を生じる。そのため、シリコンウエーハのバルク部にゲッタリングサイトとして、内部微小欠陥を析出させ、重金属不純物を除去するイントリンシックゲッタリング（IG）が重要となる。このイントリンシックゲッタリングを効果的なものとするには、ウエーハのバルク部に充分な密度の内部微小欠陥（BMD）を形成させることが必要となる。なお、ここでいう内部微小欠陥とは、バルク中に存在する酸素析出物および酸素析出に誘起されて発生する転位、積層欠陥等の微小欠陥を指す。

【0005】以上の点から、シリコン半導体ウエーハの製造にあたっては、ゲッタリング熱処理あるいはデバ

ス工程熱処理後において、デバイスが作製されるウエーハ表面の無欠陥層の深さと、ゲッタリングサイトとなるウエーハ内部の内部微小欠陥の密度が重要な要素となる。

【0006】この無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、CZ法により育成されるシリコン単結晶の酸素濃度、あるいはシリコン単結晶育成中の冷却速度（成長速度）に依存することが知られていた。そのため従来は、シリコンウエーハの無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を制御するのに、主に酸素濃度と冷却速度を制御することが行われていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような酸素濃度と冷却速度を制御する方法によって育成されたシリコン単結晶棒から得られたシリコン単結晶ウエーハは、Grown-in欠陥等の結晶欠陥のサイズが大きいため、その後のゲッタリング熱処理等によっても十分に結晶欠陥を消滅させることができなかった。その結果として、従来のシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さは最大でも0.5μm程度の浅いものとなっていた。

【0008】また、従来法では、20ppma（JEIDA：日本電子工業振興協会規格）程度の高酸素濃度のウエーハの場合には、熱処理後の内部微小欠陥密度は最大で 1×10^{10} ヶ/cm³程度となるが、表面近傍に酸素起因の結晶欠陥が残存するためにデバイスの歩留りを低下させる原因となっていた。また、通常デバイスに使用される酸素濃度が9~17ppmaのウエーハでは、熱処理後の内部微小欠陥密度は、最大でも 1×10^9 ヶ/cm³程度に留まり、十分なゲッタリング効果をあげるためには、内部微小欠陥密度が不足していた。そのためウエーハ表面の重金属汚染に起因したデバイス工程歩留りの低下が問題であった。

【0009】本発明はこのような問題点に鑑みて為されたもので、CZ法によって作製されるシリコン単結晶ウエーハにおいて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御可能範囲を大幅に拡大し、高品質のシリコン単結晶ウエーハを得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、チョクラルスキー法により窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得たシリコン単結晶ウエーハであって、該シリコン単結晶ウエーハのゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2~12μmであり、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハである。

【0011】このようにチョクラルスキー法により窒素をドーブして育成されたシリコン単結晶棒から成るシリ

コン単結晶ウエーハは、ゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の無欠陥層深さが2~12μmで、かつゲッタリング熱処理後またはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³と、従来のシリコン単結晶ウエーハに比べて大幅に広い範囲で制御可能となるため、デバイス形成可能な領域が広く、高いゲッタリング能力を有するシリコン単結晶ウエーハとなる。

【0012】なお、ここでゲッタリング熱処理とは、育成されたシリコン単結晶棒をウエーハに加工した後からデバイス工程に入る前までに施される熱処理を総称し、主に不純物酸素の外方拡散による表面近傍の結晶欠陥の消滅を目的とする。デバイス熱処理とは、ゲッタリング熱処理その他の処理をウエーハに施した後、デバイス製造工程で施される熱処理を総称するものである。

【0013】この場合、本発明の請求項2に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³であることが好ましい。結晶欠陥のサイズを小さくして欠陥の成長を抑制するには、窒素濃度を 1×10^{15} atoms/cm³以上にするのが望ましく、シリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 5×10^{15} atoms/cm³以下とするのが好ましいが、この $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の範囲の窒素濃度は、結晶欠陥の成長の抑制に最も効果的な窒素濃度であるため、ウエーハの窒素濃度がこの範囲であれば、結晶欠陥のサイズを十分に小さくすることができ、ゲッタリング熱処理後の無欠陥層深さを深くすることができる。

【0014】この場合、本発明の請求項3に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³であればさらに好ましい。窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下とすれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理が施された後においては、より確実にOSF核を消滅させることができるので、このようなウエーハ上に形成されたデバイスの特性はさらに信頼性の高いものとなる。また、このようなウエーハ表面にエピタキシャル成長を行なった場合は、このOSF消滅に伴い、形成したエピタキシャル層中に形成される積層欠陥（SF）などの結晶欠陥を著しく抑制することができる利点も有する。一方、窒素濃度が 1×10^{15} atoms/cm³以上であれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理後の内部欠陥密度は 1×10^8 ヶ/cm³以上が確実に得られるので、より一層のゲッタリング効果が期待できる。

【0015】この場合、本発明の請求項4に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度が9~17ppmaであることが好ましい。シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度がこの範囲の値であれば、結晶欠陥の成長形成を一層抑制することができ、無欠陥層での酸素析出物の形成を防止することもできる。一方、バルク部で

は、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、上記範囲の下限値である9ppma程度の低酸素濃度であっても十分にIG効果を発揮することができる。

【0016】この場合、本発明の請求項5に記載したように、前記シリコン単結晶棒が、結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0～4.5℃/minの範囲に制御されて育成された単結晶棒であることが好ましい。結晶成長後の1150℃から1080℃までの冷却速度が1.0～4.5℃/minの範囲であれば、結晶欠陥を十分に小さくすることができ、ゲッタリング熱処理後の無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³の範囲であるシリコンウエーハを製造することができる。また、この範囲の冷却速度であれば、シリコン単結晶の成長速度を生産性に影響があるほど遅くする必要はない。

【0017】また、本発明の請求項6に記載した発明は、シリコン単結晶ウエーハの製造方法において、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を、窒素濃度、酸素濃度、及び冷却速度を制御しつつ育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてウエーハに加工することを特徴とするシリコン単結晶ウエーハの製造方法である。

【0018】このように、酸素濃度および冷却速度のみならず、窒素ドーブ量をも制御して、シリコン単結晶棒を育成することにより、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御範囲は大幅に拡大し、無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³である高品質のシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0019】この場合、本発明の請求項7に記載したように、前記チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドーブする窒素濃度を $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³に制御することが好ましく、請求項8に記載したように、窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³に制御すれば、一層好ましい。また請求項9に記載したように、該単結晶棒に含有される酸素濃度を9～17ppmaに制御することが好ましく、さらに請求項10に記載したように、該単結晶棒の結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0～4.5℃/minの範囲に制御することが好ましい。

【0020】このように、窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、窒素濃度、酸素濃度、冷却速度を上記の範囲に制御することによって、確実に無欠陥層深さが2～12μmであり、かつ内部微小欠陥密度が $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³に制御されたシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、従来の方法で行われていた酸素濃度および冷却速度を制御することに加えて、シリコン単結晶中の窒素

濃度を制御することにより、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を制御し得る範囲を大幅に拡大することができるという知見に基づき、鋭意研究を重ねて完成に至ったものである。

【0022】従来、シリコンウエーハの無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、極めて狭い範囲でしか制御することができなかった。ここで図1は、酸素濃度等各パラメータの値におけるシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を示した図である。

【0023】図1に示すように、従来の方法のように酸素濃度を変化させ、冷却速度を変更したとしても、酸素濃度が9～17ppmaのウエーハでは無欠陥層深さと内部微小欠陥密度は、それぞれ0～0.5μm、 $8 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10}$ ヶ/cm³といった狭い範囲でしか制御できないことが判る。

【0024】この原因は、従来法における結晶欠陥のサイズと酸素析出物のサイズ及びその密度にあった。図2(a)(b)はシリコン単結晶ウエーハ内の結晶欠陥、酸素析出物の様子を模式的に示した図であり、図2(b)は従来の製法によるウエーハ内の様子を示した図である。図2(b)に示すように従来法によると、結晶欠陥の密度は低く欠陥数は少ないものの、サイズの大きい結晶欠陥が発生してしまう。このサイズの大きい結晶欠陥はその後のゲッタリング熱処理等では十分に除去することができず、無欠陥層深さを薄くさせる原因となっていた。また、ウエーハバルク部での酸素析出物の密度は低く、そのサイズも小さいため、ゲッタリング能力は低いものとなっていた。

【0025】そこで、本発明の発明者らは、チョクラスキー法によりシリコン単結晶を育成する際に窒素をドーブし、その量を制御することを着想した。図1に本発明のシリコン単結晶ウエーハの各パラメータ値における無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を併記した。図1より本発明のウエーハは、無欠陥層深さは2～12μmであり、内部微小欠陥密度は $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³という広範囲で制御できることが判る。

【0026】また、図2(a)に本発明のウエーハ内の様子を示した。図2(a)に示すように本発明の方法によると、結晶欠陥の密度は高く欠陥数は多いものの、サイズの小さい結晶欠陥が発生する。このようなサイズの小さい結晶欠陥は、その後のゲッタリング熱処理等で容易に消去することができる。そのため、無欠陥層深さは従来のウエーハに比べて、大幅に深いものとすることができる。加えて、ウエーハのバルク部には、ゲッタリング熱処理で溶解しにくいサイズの大きい酸素析出物が大量に析出するため、従来のウエーハに比べてはるかに高いゲッタリング効果を得ることができる。

【0027】本発明のシリコン単結晶ウエーハがこのような性質を持つのは、適量に制御された窒素をドーブされているからである。すなわち、窒素をシリコン単結晶

中にドーピングすると、シリコン中の原子空孔の凝集が抑制され、結晶欠陥のサイズが縮小することが指摘されている(T. Abe and H. Takeno, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 262, 3, 1992)。この効果は原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際に、窒素をドーピングすれば、結晶欠陥のサイズを非常に小さくしたシリコン単結晶およびこれを加工したシリコン単結晶ウェーハを得ることが出来る。

【0028】一方、窒素原子は結晶成長中に酸素析出を助長させる効果があることも知られている。(例えば、F. Shimura and R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett. 48, 224, 1986)。従って、窒素を適量にドーピングすることにより、ウェーハバルク部の酸素析出物密度を高め、シリコン単結晶ウェーハのゲッタリング能力を著しく向上させることができる。

【0029】窒素をシリコン単結晶中にドーピングすると、シリコン中に導入される結晶欠陥が減少する理由は、前述の通り原子空孔の凝集過程が、均一核形成から不均一核形成に移行するためであると考えられる。従って、ドーピングする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 1×10^{14} atoms/cm³以上にするのが好ましく、またシリコン単結晶中の固溶限界である 5×10^{15} atoms/cm³を越え、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されることがあるので、この濃度を越えないようにすることが望ましい。

【0030】さらに本発明の発明者は、この窒素濃度についてさらに研究・検討を重ねた結果、結晶欠陥の発生を抑制し、無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度の制御に効果的な窒素濃度は、 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³の範囲であることを見出した。ドーピングする窒素の濃度が比較的高い、このような濃度範囲であれば、容易に無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウェーハの範囲に制御することができるからである。

【0031】さらに加えて本発明の発明者は、この窒素濃度についてさらに研究を続けたところ、上記窒素濃度を $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³とすることが最も効果的であることが判明した。本発明の発明者らは、窒素濃度の最適値を発見するため以下の実験を行なった。

(実験1) まず、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を、引上げ速度1.0 mm/min、1.8 mm/min、の2種類で引上げた。その際、窒素濃度が $3 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³となるように原料中に投入する窒化珪素膜付きウェーハの量を調整した。そして、引上げられたシリコン単結晶棒を加工し、シリコン単結晶鏡面ウェーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウェーハの抵抗率はいずれも約 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度は9~17 ppm (JEIDA)の範囲であった。

【0032】次に、これらのウェーハに1100℃、60分のOSF酸化熱処理を行い、表面に発生したOSF領域の幅を測定し、測定結果を図3に示した。尚、図3において、例えば横軸の表記 $1.0 \text{E}+13$ は 1×10^{13} を意味している。図3より、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³以下において、OSFの発生する領域幅が極端に縮小していることがわかる。

【0033】また、OSFを調査したウェーハと同一条件で作製した別ウェーハについて、OSF酸化を行わずに、800℃、4時間の熱処理(窒素雰囲気)と1000℃、16時間の酸化熱処理を行い、後述のOPP法によりウェーハの内部微小欠陥密度を評価した。その結果、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上では確実に 1×10^6 ヶ/cm³以上の内部微小欠陥密度が得られることが判った。

【0034】(実験2) 窒素濃度が $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³である以外は、実験1と同一仕様のシリコン単結晶鏡面ウェーハを作製し、ゲッタリング熱処理として水素ガス100%雰囲気中で6℃/minで昇温し、1200℃で60分維持した後、3℃/minで冷却する熱処理を施したものとその熱処理を行なわないものとに分類した。次に、それぞれのウェーハの表面に、エピタキシャル成長装置を用いて1090℃で15μmの厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、エピタキシャル成長後の表面の積層欠陥(SF)密度をSP1(KLAテンコール社製商品名)により行い、その結果を図4に示した。尚、図4においても、例えば横軸の表記 $1.0 \text{E}+13$ は 1×10^{13} を意味している。

【0035】図4より、引き上げ速度、ゲッタリング熱処理の有無に関わらず、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³以下であればエピタキシャル層表面の積層欠陥(SF)密度を大幅に低減できることがわかる。

【0036】以上の実験結果をまとめると、以上の事が判る。窒素がドーピングされたウェーハは、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理を施すことにより、ウェーハ表面にもともと存在したOSF(酸化誘起積層欠陥)の核の大部分が消滅するので、OSFが発生してデバイス特性に大きな影響を及ぼすことは少ない。

【0037】しかし、窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下とすれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理前の状態であっても、OSF核が極めて少ないので、OSFが発生する領域をウェーハ全面にわたりほぼ完全に消滅させることができる。したがって、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理が施された後においては、より確実にOSF核を消滅させることができるので、このようなウェーハ上に形成されたデバイスの特性はさらに信頼性の高いものとなる。なお、OSFの核は、後述の酸化膜耐圧特性評価(TZDB, TDD B)では不良として検出されない欠陥である。

【0038】また、窒素濃度を 1×10^{14} atoms/cm³以下にした場合、OSF核の消滅に伴い、そのウェーハ表面にエピタキシャル成長を行なった場合において、形成したエピタキシャル層中に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥も著しく抑制することができる利点も有する。

【0039】一方、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上であれば、ゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理後の内部欠陥密度は 1×10^8 ケ/cm³以上が確実に得られるので、より一層のゲッタリング効果が確実に期待できる。

【0040】また発明者は、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウェーハの範囲に制御するためには、酸素濃度を9~17 ppmaの範囲にすることが好ましいことを発見した。これは、17 ppma以下の酸素濃度になると、ウェーハ加工後、デバイスが形成される無欠陥層に有害な酸素析出物が形成される危険性はなく、逆に9 ppma以上にするによって酸素析出物が不足し、ゲッタリング効果の低下や、結晶強度の低下を招く心配がないからである。そのため、シリコン単結晶ウェーハの酸素濃度は9~17 ppmaの範囲であることが好ましい。

【0041】さらに発明者は、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度を本発明のウェーハの範囲に制御するためには、結晶成長時の1150℃から1080℃までの冷却速度を1.0~4.5℃/minに制御することが好ましいことを発見した。これは、結晶欠陥のサイズは原子空孔の凝集温度帯域の通過時間に大きく影響されるからである。冷却速度を1.0℃/min以上に速くすれば結晶欠陥のサイズを縮小することができ、冷却速度が4.5℃/min以下であれば無転位結晶を成長させることができる。そのため、本発明のウェーハの範囲に制御するためには、冷却速度を1.0~4.5℃/minの範囲に制御することが好ましい。尚、4.5℃/min以上の冷却速度であっても無転位結晶が作製可能な製造条件を見い出せばよい。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明において、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。

【0043】すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気とすること等によって、引き上げ結晶中に窒素をドーブすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの温度あるいは導入時間等を調整することによって、

結晶中のドーブ量を制御することが出来る。こうして前述の 1×10^{12} ~ 1×10^{15} atoms/cm³あるいは 1×10^{13} ~ 1×10^{14} atoms/cm³の窒素濃度に制御することも容易に行うことができる。

【0044】また、前述したように本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、9~17 ppmaの範囲に制御することが好ましい。シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

【0045】また、前述したように本発明では、CZ法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成する際に、結晶成長中の冷却速度を1.0~4.5℃/minに制御することが好ましい。実際にこのような結晶製造条件を実現するためには、例えば、結晶の引き上げ速度を調整して結晶の成長速度を増減させる方法により行うことが可能である。あるいは、CZ法シリコン単結晶製造装置のチャンバー内において、結晶を任意の冷却速度で冷却することができる装置を設ければ良い。このような冷却装置としては、冷却ガスを吹き付けて結晶を冷却できる装置あるいは、融液面上の一定位置に、結晶を囲うように水冷リングを設ける等の方法を適用することができる。この場合、上記冷却法と結晶の引き上げ速度を調整することによって、上記冷却速度範囲内とすることができ

る。

【0046】こうしてCZ法において、所望濃度の窒素がドーブされ、所望濃度の酸素を含有し、所望の冷却速度で結晶成長がなされたシリコン単結晶棒を得ることができる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイヤソー等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウェーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示列挙したにとどまり、この他にも洗浄等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

【0047】そして、こうして得られたシリコン単結晶ウェーハを、その後のゲッタリング熱処理および/またはデバイス製造熱処理において熱処理を施すことにより、無欠陥層深さが2~12 μmであって、かつ内部微小欠陥密度が 1×10^8 ~ 2×10^{10} ケ/cm³という本発明のシリコン単結晶ウェーハを得ることができる。この本発明のシリコン単結晶ウェーハは、デバイス作製領域である無欠陥層が深いためデバイス作製の自由度が高く、高いゲッタリング能力を有するためデバイス歩留りも高いウェーハとなる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例、比較例）CZ法により、直径18インチの石英ルツボに、原料多結晶シリコンをチャージし、直径8インチ、P型、方位<100>、抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ の結晶棒を、窒素ドーパ量、酸素濃度、冷却速度の条件を変えて12本引上げた。

【0049】窒素ドーパ量の制御は、原料中にあらかじめ所定量の窒化珪素膜を有するシリコンウエーハを投入しておくことにより行なった。酸素濃度の制御は、引き上げ中ルツボ回転を制御することにより行なった。冷却速度の制御は、単結晶棒の引き上げ速度を変化させ、結晶の成長速度を変化させることにより行なった。

【0050】ここで得られた単結晶棒から、ワイヤソーを用いてウエーハを切り出し、面取り、ラッピング、エッチング、鏡面研磨加工を施して、窒素のドーパ量、酸素濃度及び冷却速度以外の条件はほぼ同一とした12種類の直径8インチのシリコン単結晶鏡面ウエーハを各々複数枚作製した。

【0051】こうして得られたシリコン単結晶ウエーハにゲッターリング熱処理を施した。この場合のゲッターリング熱処理は、シリコン単結晶ウエーハを水素50%とアルゴン50%から成る雰囲気下で、 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温率で 1200°C まで昇温し、 1200°C で60分維持した後、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温率で冷却することにより行なった。

【0052】この後、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さを評価した。この無欠陥層深さの評価は、まず表面研磨を行い、表面からの研磨除去量を変えたウエーハを準備した。そして、SC-1混合液（アンモニア水（ NH_4OH ）と過酸化水素水（ H_2O_2 ）及び超純水の1:1:20の混合液）にて、ウエーハを温度約 80°C で1時間洗浄することにより微小なCOPを顕在化させ、ウエーハ表面をKLA/Tencor社製SP1パーティクル測定装置にて、そのウエーハ表面に存在する大きさが $0.10\mu\text{m}$ 以上のCOP（Crystal Originated Particle）について、COP数をカウントすることによって測定した。研磨除去は $1\mu\text{m}$ 毎に $12\mu\text{m}$ の深さまで行なった。

【0053】また、無欠陥層深さについては、上記と同様に、表面からの研磨除去量を変えたウエーハについ

て、酸化膜耐圧品質を評価することによっても行なった。酸化膜耐圧品質の評価は、TZDB（Time Zero Dielectric Breakdown）のCモード収率、詳しくはリンドーパポリシリコン電極（酸化膜厚 25nm 、電極面積 8mm^2 ）を作製し、判定電流値 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で評価した絶縁破壊電界 $8\text{MV}/\text{cm}$ 以上のものを良品として、ウエーハ面内100ヶの電極を測定した場合の良品率をC-mode良品率とした。

【0054】また、TDDDB（Time Dependent Dielectric Breakdown）の γ モード収率でも評価した。これは、リンドーパポリシリコン電極（酸化膜厚 25nm 、電極面積 4mm^2 ）を作製し、ストレス電流 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ を継続的に流して、電荷量 $25\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で絶縁破壊が発生するものを良品として、ウエーハ面内100ヶの電極を測定した場合の良品率を γ -mode良品率とした。そして、TZDB及びTDDDB両方の評価において良品率が90%以上の場合を無欠陥層と判定した。

【0055】この後、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハに、デバイス熱処理を模した熱処理を施した。この熱処理は、シリコン単結晶ウエーハを窒素雰囲気、 800°C の熱処理を4時間施してから、 1000°C の酸化熱処理を16時間施すことにより行なった。

【0056】そして、これら12種類のシリコン単結晶ウエーハの内部微小欠陥密度を評価した。この内部微小欠陥密度の測定はOPP（Optical Precipitate Profiler）法で行なった。このOPP法は、ノルマルスキータイプ微分干渉顕微鏡を応用したもので、まず光源からでたレーザ光を偏光プリズムで2本の直交する 90° 位相が異なる直線偏光のビームに分離して、ウエーハ鏡面側から入射させる。この時1つのビームが欠陥を横切ると位相シフトが生じ、もう1つのビームとの位相差が生じる。この位相差をウエーハ裏面透過後に、偏光アナライザーにより検出することにより欠陥を検出する。

【0057】こうして得られた測定結果を表1に示した。ここで無欠陥層深さの評価については、COP数による評価はウエーハ面内のCOP数が100より少ない深さまでが無欠陥層であると評価し、また酸化膜耐圧による評価は良品率が90%以上の深さまでが無欠陥層であるとして評価した。

【0058】

【表1】

13

14

窒素濃度 (atoms/cm ³)	冷却速度 (°C/min)	酸素濃度 (ppm)	無欠陥層深さ (μm)		内部微小欠陥密度 (ヶ/cm ³)
			COP数による評 価	酸化膜耐圧特性に よる評価	
3×10^{14}	2.3	10	12	12	1×10^8
		14	6	6	8×10^8
		18	2	3	9×10^8
	3.6	10	12	12	2×10^8
		14	12	7	9×10^8
		18	12	5	1×10^{10}
3×10^{15}	2.3	14	2	3	1×10^8
	3.5	12	9	6	3×10^8
		18	6	3	9×10^8
2×10^{15}	3.5	12	7	3	7×10^8
無し	2.3	14	0.3	0.5	2×10^8
	3.5	10	0.1	0.5	5×10^7

【0059】表1より、本発明に係る窒素濃度を制御されて育成された単結晶から作製されたウエーハは、従来の酸素濃度及び冷却速度のみを制御されたウエーハに比べて、無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度は著しく向上していることが判る。また、無欠陥層深さをCOP数による評価及び酸化膜耐圧による評価の内、低い値を示しているものを無欠陥層深さとして、図1にプロットした。図1より、実施例の本発明に係るウエーハは、比較例の従来のウエーハに比べて、無欠陥層深さと内部微小欠陥密度の制御可能範囲がはるかに拡大していることが判る。

【0060】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0061】例えば、本発明においてチョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラスキー法にはいわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

【0062】また、シリコン単結晶ウエーハに施されたゲッタリング熱処理またはデバイス製造熱処理においても、上記実施形態はあくまでも例示であり、製造されるデバイスの仕様等によって、適宜変更が可能なるものである。

【0063】

【発明の効果】本発明では、チョクラスキー法によって窒素をドーブしたシリコン単結晶棒を育成し、CZ結晶中の窒素濃度、酸素濃度及び結晶成長中の冷却速度を制御することにより、ゲッタリング熱処理後の無欠陥層深さを2～12 μmの範囲にすることができ、ゲッタリング熱処理後あるいはデバイス製造熱処理後の内部微小欠陥密度を $1 \times 10^8 \sim 2 \times 10^{10}$ ヶ/cm³と広い範囲で制御し得るものである。そのため本発明のシリコン単結晶ウエーハはデバイス作製領域が広く、高いゲッタリング能力を持つものになり、産業上の利用価値はすこぶる高い。

【図面の簡単な説明】

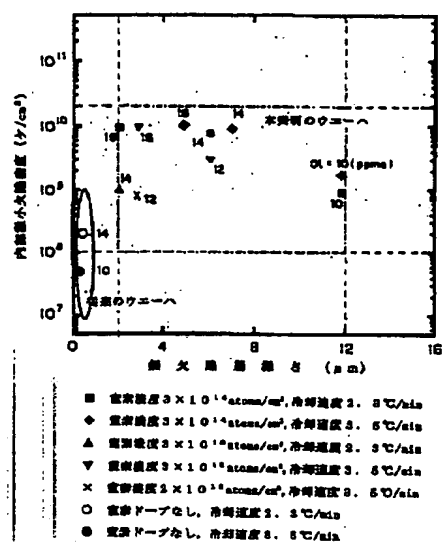
【図1】種々のパラメータ値におけるシリコン単結晶ウエーハの無欠陥層深さ及び内部微小欠陥密度を示した図である。

【図2】シリコン単結晶ウエーハ内の結晶欠陥、酸素析出物の様子を模式的に示した図であって、(a)は本発明に係るウエーハ内の様子を示した図であり、(b)は従来の製法によるウエーハのウエーハ内の様子を示した図である。

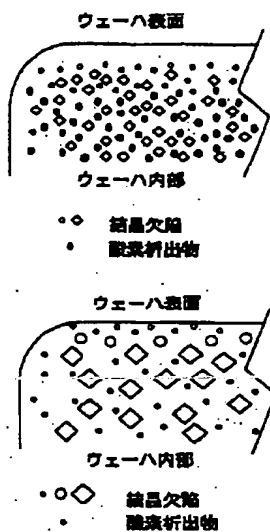
【図3】シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度とウエーハ表面のOSF領域の幅との関係を示した図である。

【図4】シリコン単結晶ウエーハの表面にエピタキシャル成長を行なった場合における、ウエーハの窒素濃度とウエーハ表面のSF密度との関係を示した図である。

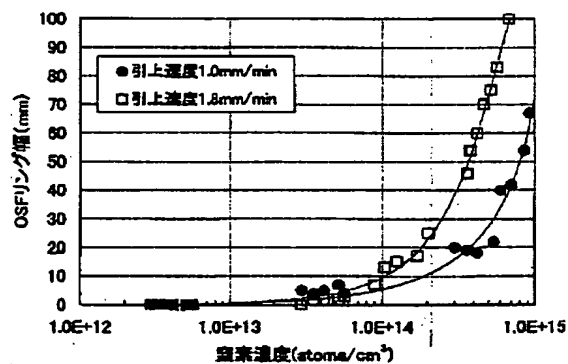
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

